

С- 786093

На правах рукописи

Смирнова Светлана Алексеевна



**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Sb(V),
СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ СУРЬМА-КИСЛОРОД-ГЕТЕРОАТОМ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток - 2011

Работа выполнена в Дальневосточном государственном аграрном университете

Научный руководитель: доктор химических наук,
Пакушина Антонина Павловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Акимова Таисия Ивановна

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000682090

кандидат химических наук,
Федоренко Елена Валерьевна

Ведущая организация: Нижегородский государственный педагогический университет им. Н.А. Добролюбова

Защита состоится 3 декабря 2011 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.056.05 при Дальневосточном федеральном университете: 690600 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, Дальневосточный федеральный университет, химический факультет, тел/факс 8(4232)457609, e-mail: svistun@chem.dvgu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Дальневосточного федерального университета. С авторефератом можно ознакомиться на сайте www.dvgu.ru.

Автореферат разослан 30 декабря 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

И. В. Свистунова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к различным аспектам строения и свойств арильных соединений пентавалентной сурьмы связан с их применением в различных областях науки и техники. Они нашли применение в органическом синтезе в качестве компонентов катализаторов химических реакций, стереоселективных реагентов. Известна биологическая активность препаратов на основе соединений сурьмы. Сурьмаорганические соединения используются в технике как антисептические средства, как протрава при крашении и гравировании, в сельском хозяйстве как фунгициды. Практически полезные свойства органических соединений сурьмы привлекли внимание многих исследователей, и в настоящее время химия сурьмаорганических соединений развивается по пути синтеза новых соединений и изучения их строения.

Широкое распространение методов анализа кристаллических и молекулярных структур позволяет устанавливать строение многих соединений, что, несомненно, обогащает структурную химию и позволяет выявить зависимость геометрических параметров молекул от их химического состава. Актуальной задачей является получение новых арильных соединений сурьмы(V), содержащих связи сурьма-кислород-гетероатом, и установление их пространственного строения, что существенно раздвинет границы их использования в различных областях практической деятельности.

Цель работы. Синтез и изучение строения арильных соединений $Sb(V)$, содержащих связи сурьма-кислород-гетероатом.

Для выполнения поставленной в диссертационной работе цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать реакции окислительного присоединения с участием производных трехвалентной сурьмы и полифункциональных фенолов/карбоновых кислот в присутствии пероксида водорода при различных мольных соотношениях исходных реагентов; синтезировать арильные соединения $Sb(V)$, содержащие связи сурьма-кислород, по реакции замещения из пентаарилсурьмы и кислот или по реакции перераспределения лигандов;
- исследовать структурную организацию синтезированных арильных соединений $Sb(V)$, содержащих связи сурьма-кислород, сурьма-галоген с помощью методов рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, а также выявить закономерности изменения длины связи сурьма-кислород и величины углов в полученных соединениях;
- показать прикладной потенциал арильных соединений сурьмы на примере бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы в фармакологии.

Научная новизна. Изучены особенности реакций окисления и замещения в ряду арильных соединений сурьмы. Получены первые представители оксиматов три-*о*-толилсурьмы ангидридного строения с монодентатными лигандами.

Синтезированы сурьмаорганические тетраядерные пероксиды $(\text{Ar}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ из триарилсурьмы, фенола, содержащего в *para*-положении электроноакцепторный заместитель, и пероксида водорода в диэтиловом эфире при мольном соотношении исходных реагентов 2:2:5 через промежуточное образование μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы). Образование последних имеет место при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1. Достоинством указанного метода синтеза являются мягкие условия проведения, высокий выход и легкость выделения целевого продукта. Анализ данных РСА μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы) позволил выявить взаимосвязь между длинами связей $\text{Sb}-\text{O}_{\text{терм}}$ и $\text{O}_{\text{мост.}}-\text{Sb}$: при введении электроноакцепторных заместителей в феноксигруппу длина связи $\text{Sb}-\text{O}_{\text{терм}}$ увеличивается, а длина связи $\text{O}_{\text{мост.}}-\text{Sb}$ уменьшается.

Синтезированы новые диацилаты триарилсурьмы, имеющие объемные ацилтные радикалы, содержащие электронодонорные или электроноакцепторные заместители в ацилтных радикалах при атомах сурьмы. Карбоксилатные лиганды являются бидентатными, однако их координация на центральный атом несимметрична. Благодаря накоплению знаний о структурной организации дикарбоксилатов трифенилсурьмы обнаружена взаимосвязь между длиной связи $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ и величиной экваториального угла CSbC : с уменьшением расстояний между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ увеличивается значение экваториального угла CSbC .

Синтезирован новый структурный изомер μ -оксобис(бромо- трифенилсурьмы), который кристаллизуется в триклинной сингонии. Наличие разных сольватных молекул в кристаллах соединений сурьмы этого типа оказывает влияние на величины валентных углов и длины связей в соединениях $(\text{Ar}_2\text{SbX})_2\text{O}$, как и природа используемого при перекристаллизации растворителя.

Структура галогенидов тетраарилсурьмы определяется не только природой галогена, но и строением арильных лигандов. Природу связи $\text{Sb}-\text{Hal}$ в галогенидах тетрафенилсурьмы можно истолковать в терминах основности заместителя Hal^- : чем меньше основность галогенид-иона, тем менее прочной является связь $\text{Sb}-\text{Hal}$, и в большей степени структура соединения приближается к ионной.

В результате проведенных исследований синтезировано 28 новых органических соединений сурьмы. Молекулярное строение 23 полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость работы. Получение неизвестных ранее арильных соединений $\text{Sb}(\text{V})$, содержащих связи сурьма-кислород-гетероатом, способствует накоплению новых знаний в области синтетической и структурной химии сурьмаорганических соединений, поскольку такие соединения могут обладать полезными свойствами.

Установлено, что *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в дозе 0,08 мг/кг улучшает сохранение ранее выработанных условных рефлексов и предположительно обладает ноотропным эффектом в опытах на экспериментальных животных (белых крысах).

Результаты работы внедрены в учебную и научную деятельность на кафедрах «Общая химия» и «Биохимия» ФГОУ ВПО Дальневосточного государственного аграрного университета. Работа (номер госрегистрации 0120.0503584) выполнена в соответствии с планом НИР технологического института ФГОУ ВПО Дальневосточного государственного аграрного университета.

Основные положения, выносимые на защиту:

- синтез арильных соединений Sb(V), содержащих связи сурьма-кислород, по реакциям окислительного присоединения с участием производных трехвалентной сурьмы, полифункциональных фенолов/карбоновых кислот и пероксида водорода при различных мольных соотношениях исходных реагентов, по реакции замещения из пентаарилсурьмы и кислот или по реакции перераспределения лигандов из пентаарилсурьмы;
- особенности структурной организации диацилатов трифенилсурьмы, ацилатов и галогенидов тетраарилсурьмы, μ -оксобис(ароксотриарил-сурьмы), μ -оксобис(оксиматотри-*о*-толилсурьмы).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 18 научных статьях, в том числе 10 – в журналах, рекомендованных ВАК РФ («Координационная химия», «Журнал общей химии», «Журнал неорганической химии», «Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения»), 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях и симпозиумах по химии элементоорганических соединений.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на II Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000), на первой Амурской межрегиональной научно-практической конференции (Благовещенск, 2001), на XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Сочи, 2002), на VII региональной конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (Благовещенск, 2006), на Международной Чугаевской конференции (Санкт-Петербург, 2009), на XII Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2010).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 142 страницах и включает введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы, приложение. Работа содержит 39 таблиц и 28 рисунков. Библиографический список насчитывает 133 наименований.

В первой главе представлен литературный обзор, содержащий информацию о строении арильных соединений пятивалентной сурьмы. Глава диссертации, в которой обсуждаются полученные результаты, содержит данные о реакциях производных сурьмы с ОН-кислотами, особенностях строения полученных соединений, а также возможности использования *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы в фармакологии.

Рентгеноструктурный анализ полученных в работе соединений проведен в лабораториях Государственного научного центра РФ научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова (Бельский В.К.), института химии ДВО РАН (А.В. Герасименко с сотр.), института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (Г.К. Фукин), в лаборатории кристаллохимии Новосибирского института органической химии (Е.В. Пересыпкина с сотр.).

В третьей главе приводятся методики, физико-химические характеристики полученных соединений, данные элементного анализа, ИК-спектроскопии. В приложении приводятся рисунки и таблицы с длинами связей и значениями валентных углов (данные рентгеноструктурного анализа) полученных соединений.

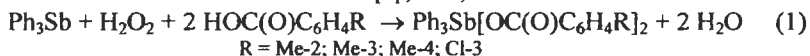
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Sb(V), СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ СУРЬМА-КИСЛОРОД-ГЕТЕРОАТОМ

1. Синтез и особенности строения арильных соединений сурьмы (V) общей формулы Ar_3SbX_2

В литературе описаны реакции получения органических соединений пятивалентной сурьмы из триорганилсурьмы, ОН-кислоты в присутствии пероксида водорода, по которым при мольном соотношении исходных соединений 1:2:1 с высоким выходом получают соединения общей формулы R_3SbX_2 . Этот метод был предложен в 1977 году Тепе. В дальнейшем данный метод разрабатывали на кафедре химии Благовещенского государственного педагогического университета Шарутин В.В. с сотрудниками, на кафедре органической химии Нижегородского государственного университета Додонов В.А. с сотрудниками. Мы решили изучить возможность применения описанного выше метода для синтеза новых сурьмаорганических соединений.

Ранее не изучалось взаимодействие трифенилсурьмы с карбоновыми кислотами, имеющими электронодонорные метильные заместители в органическом радикале, в присутствии пероксидов. Не были исследованы также реакции с карбоновыми кислотами, имеющими объемные анионы. Нами установлено, что реакции трифенилсурьмы с бензойными кислотами, содержащими в бензольном кольце электронодонорные метильные заместители либо электроноакцепторные атомы хлора, протекают с образованием дикарбоксилатов трифенилсурьмы.

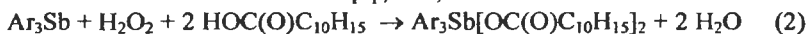
эфир, 20°C, 12 ч



R = Me-2; Me-3; Me-4; Cl-3

Увеличение объема карбоксилатного заместителя, например, как в 1-адамантанкарбоновой кислоте, не препятствует протеканию реакции окислительного присоединения.

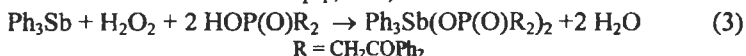
эфир, 20°C, 12 ч



Ar = Ph, *m*-Tol

Также проведена реакция трифенилсурьмы с одним из представителей фосфиновых кислот - дифенацилфосфиновой кислотой – в присутствии пероксида водорода и показано, что в результате взаимодействия выше указанных реагентов образуется *бис*(дифенацилфосфинат) трифенилсурьмы.

эфир, 20°C, 12 ч



R = CH₂COPh₂

Таблица 1

Температура плавления и выход дикарбоксилатов триарилсурьмы, полученных из триарилсурьмы, пероксида водорода и кислоты

№	Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
1	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-2] ₂	116	96
2	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-3] ₂	172	96
3	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-4] ₂	236	97
4	<i>p</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-3] ₂	262	95
5	<i>p</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)CCl ₃] ₂	140	79
6	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ Cl ₅] ₂	239 (разл.)	88
7	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Cl-3] ₂	203	68
8	<i>m</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₁₀ H ₁₅] ₂	200	92
9	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₁₀ H ₁₅] ₂	228	65
10	Ph ₃ Sb{OP(O)[CH ₂ C(O)Ph] ₂] ₂	155	89

В полученных дикарбоксилатах трифенилсурьмы имеет место внутримолекулярное взаимодействие атома сурьмы с карбонильными атомами кислорода, так как длина связи Sb...O(=C) меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов указанных атомов (3,7Å). Выравнивание длин связей C-O и C=O в карбоксильной группе (разность значений длин указанных связей не больше 0.09 Å) подтверждает наличие внутримолекулярного взаимодействия Sb...O(=C) в указанных соединениях. В дикарбоксилатах трифенилсурьмы карбоксилатные заместители имеют *цис*-ориентацию относительно Ph₃Sb-фрагмента.



Расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ в большей степени зависят от природы радикала R в карбоксилатных группах. Увеличение расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$, а значит, и уменьшение внутримолекулярного взаимодействия, наблюдается в дикарбоксилатах триарилсурьмы, содержащих электроноакцепторные заместители в карбоксилатных группах, что объясняется увеличением полярности связи $\text{Sb}-\text{O}$, и, как следствие, можно ожидать увеличения расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$. Наименьшее расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ и наибольший угол в экваториальной плоскости наблюдается в бис(1-адамantanкарбоксилате) трифенилсурьмы, в котором имеются объемные карбоксилатные заместители.

8

Таблица 2

Основные геометрические параметры молекул
дикарбоксилатов триарилсурьмы

№	Соединение	Sb-C, (Å)	Sb-O, (Å)	OSbO, Град.	C-SbC, Град.	C-O, (Å)	C=O, (Å)	Sb...O, (Å)	Sb...O Sb-O (Å)
9	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₁₀ H ₁₅] ₂	2.131(2) 2.132(2) 2.132(2)	2.149(1) 2.149(1)	179.93(6)	99.26(5) 99.26(5) 161.47(8)	1.306(2) 1.306(2)	1.234(2) 1.234(2)	2.570(1) 2.570(1)	1.19 1.19
1	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-2] ₂	2.119(2) 2.119(2) 2.121(2)	2.115(2) 2.115(2)	174.39(6)	106.22(5) 106.22(5) 147.57(1)	1.299(2) 1.299(2)	1.212(3) 1.212(3)	2.845(2) 2.845(2)	1.34 1.34
3	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-4] ₂	2.112(2) 2.114(2) 2.126(2)	2.118(2) 2.127(2)	174.11(6)	106.47(9) 109.13(9) 144.38(9)	1.315(3) 1.312(3)	1.238(3) 1.228(3)	2.814(2) 3.030(2)	1.33 1.42
2	Ph ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-3] ₂	2.109(1) 2.110(1) 2.111(1)	2.111(9) 2.124(9)	174.05(3)	108.34(5) 108.75(5) 142.90(5)	1.317(2) 1.310(2)	1.227(2) 1.233(2)	3.001(1) 2.878(9)	1.42 1.35
8	<i>m</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)C ₁₀ H ₁₅] ₂	2.103(5) 2.103(5) 2.121(7)	2.109(3) 2.109(3)	173.10(2)	112.0(14) 112.0(14) 136.0(3)	1.300(6) 1.300(6)	1.215(6) 1.215(6)	3.069(1) 3.069(1)	1.45 1.45
5	<i>p</i> -Tol ₃ Sb[OC(O)CCl ₃] ₂	2.087(3) 2.097(2) 2.097(2)	2.133(2) 2.133(2)	172.00(7)	113.99(6) 113.99(6) 132.00(3)	1.289(2) 1.289(2)	1.200(3) 1.200(3)	3.119(2) 3.119(2)	1.45 1.45

Используя экспериментальные данные длин Sb...O(=C) и величин экваториального угла в дикарбоксилатах трифенилсурьмы, мы выбрали алгебраическое выражение функции $y=f(x)$, где y – величина максимального угла CSbC в экваториальной плоскости, x – длины расстояний Sb...O(=C). Экспериментальная формула была аппроксимирована в виде прямолинейной функции. Для подбора эмпирической формулы использовали метод средних квадратов. Получили алгебраическое выражение: $y = 289 - 50,5 \cdot x$. Величина аппроксимации составила 0,9897.

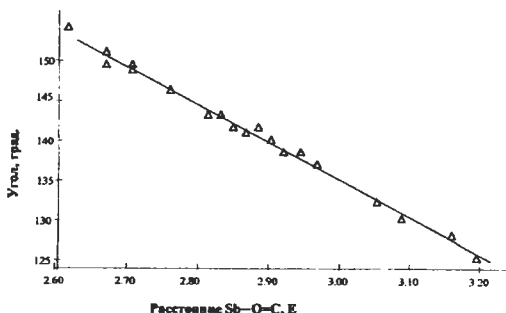


Рис. 2. Зависимость величины экваториального угла CSbC от расстояния Sb...O=C в дикарбоксилатах трифенилсурьмы

2. Синтез и особенности строения арильных соединений сурьмы (V) общей формулы (Ar₃SbX)₂O

В продолжение данных исследований нами показано, что реакция трифенил- или три-*n*-толилсурьмы с пероксидом водорода и фенолом, содержащим электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце (при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1) при комнатной температуре в этиловом эфире протекает с образованием μ -оксобис(ароксо)триарилсурьмы.

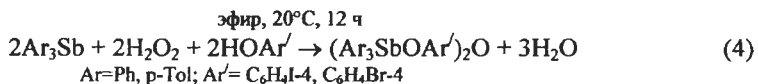
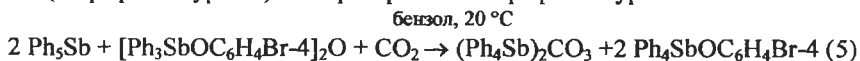


Таблица 3

Температура плавления и выход соединений (Ar₃SbOAr')₂O, полученных из триарилсурьмы, пероксида водорода и фенола

№	Соединение	Т.пл. (°C)	Выход (%)
11	(Ph ₃ SbOC ₆ H ₄ Br-4) ₂ O	155	62
12	(Ph ₃ SbOC ₆ H ₄ I-4) ₂ O	169	61
13	(<i>p</i> -Tol ₃ SbOC ₆ H ₄ I-4) ₂ O	189	84

Нами найдено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с μ -оксобис(4-бромфеноксо)триарилсурьмой в атмосфере воздуха (в присутствии углекислого газа) приводит к образованию карбоната бис(тетрафенилсурьмы) и 4-бромфеноксотетрафенилсурьмы.



Координационный полиэдр атомов сурьмы в структуре μ -оксобис[(4-иодфеноксо)три-*n*-толилсурьмы] представляет собой тригональную бипирамиду. Угол SbOSb в молекуле равен 177,6°. Молекула соединения центрально-симметрична с центром симметрии – мостиковым атомом кислорода. Расстояния Sb-O_{терм} немногим превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода.

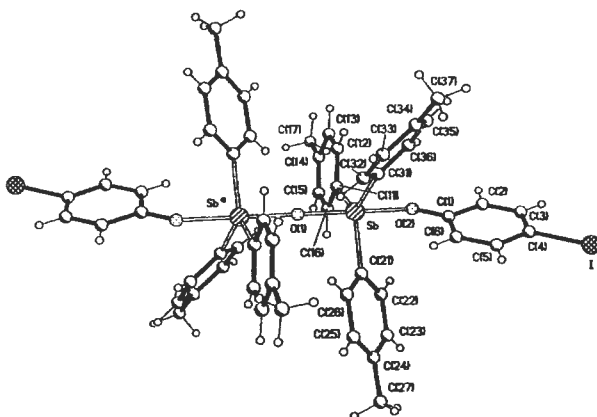
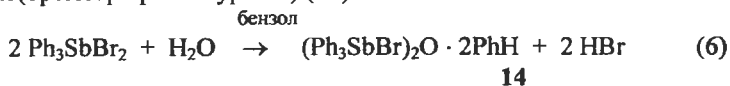


Рис. 3. Строение μ -оксобис[(4-иодфеноксо)три-*n*-толилсурьмы] (13)

Особенностью строения соединений μ -оксобис[(ароксо)-триарилсурьмы] является изменение длин связей при повышении кислотности фенола: увеличение длины связи Sb-O_{терм} и уменьшение длины связи O_{мост}-Sb.

Установлено, что полученные гидролизом дибромид трифенилсурьмы в ацетоне бесцветные кристаллы являются моноклинной модификацией μ -оксобис(бромотрифенилсурьмы). При проведении указанной реакции в бензоле из реакционной смеси были выделены крупные бледно-желтые тригональные призмы (т.пл. 247°C) неизвестной ранее триклинной кристаллической модификации сольвата μ -оксобис(бромотрифенилсурьмы) (14):



Структурными единицами кристалла 14 являются молекулы бензола и μ -оксобис(бромотрифенилсурьмы). Можно предположить, что сольватные молекулы растворителя участвуют в образовании координационных связей с атомами сурьмы (π, d -взаимодействия).

Главным отличием структур 14 и сольвата $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$ (15) является угол SbOSb, величина которого в 14 равна 138.83(6)°, а в двух молекулах 15 - 170.8(3)° и 161.6(2)°.

Таким образом, величина угла SbOSb в соединениях $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ не зависит от присутствия заместителей в арильных группах, но наличие разных сольватных молекул в кристаллах соединений сурьмы этого типа ока-

зывает влияние на величины валентных углов и длины связей в указанных комплексах, как и природа используемого при перекристаллизации растворителя.

Как нами установлено, реакция три-*о*-толилсурьмы с пероксидом водорода в эфире приводит к образованию оксида димерного строения *бис*[μ -оксо-три-*о*-толилсурьмы] (16). В ИК спектре соединения наблюдается полоса поглощения в интервале $500\text{--}690\text{ см}^{-1}$, что обусловлено валентными колебаниями связей Sb-O. Валентные и деформационные колебания циклических фрагментов $\nu_{\text{as}}(\text{Sb}_2\text{O}_2)$ и $\delta(\text{Sb}_2\text{O}_2)$ соответствуют полосам поглощения 655 , 636 и 471 см^{-1} соответственно.

эфир, 18°C

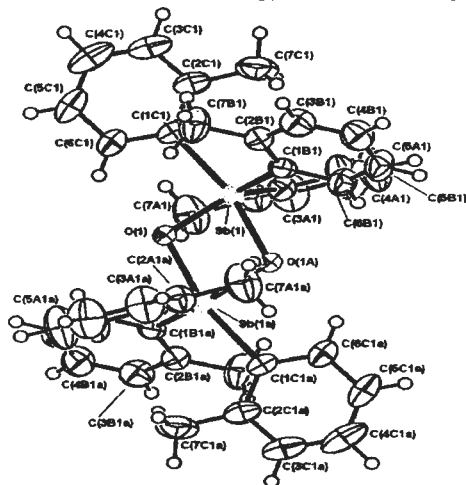
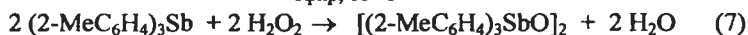


Рис. 4. Строение *бис*[μ -оксо-три-*о*-толилсурьмы] (16)

В кристалле соединения **16** присутствуют два типа кристаллографически независимых центросимметричных молекул (А, Б). Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. В экваториальной плоскости располагаются два атома углерода арильных заместителей и μ_2 -мостиковый атом кислорода, в аксиальных положениях находятся другой μ_2 -мостиковый атом кислорода и атом углерода. Аксиальный угол OSbC равен $165.0(3)^\circ$ (А) (163.55° Б). Циклический фрагмент Sb_2O_2 плоский. Углы OSbO и SbOSb составляют $76.98(9)$ и $103.02(9)^\circ$ ($76.60(8)$, $103.40(8)^\circ$ Б). Длины связей Sb-C находятся в интервале $2.137(3)\text{--}2.178\text{ \AA}$ ($2.122(3)\text{--}2.183(3)\text{ \AA}$ Б). Расстояния Sb-O равны $1.934(2)$ и $2.077(2)\text{ \AA}$ ($1.943(2)$, $2.062(2)\text{ \AA}$ Б) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов Sb и O (2.14 \AA). Расстояния между атомами сурьмы в

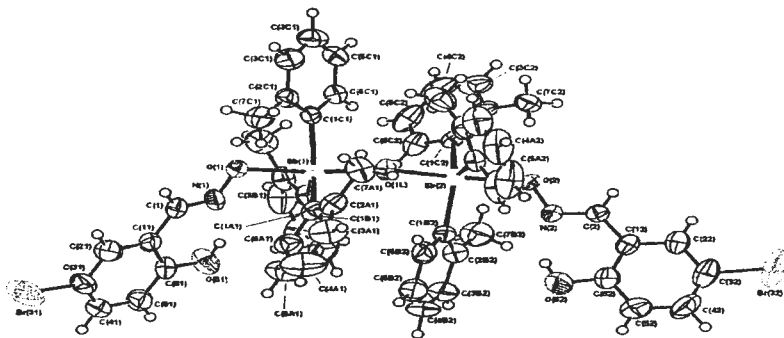
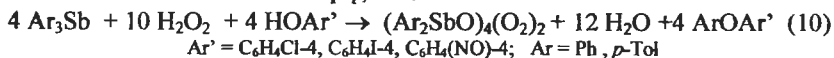


Рис. 5. Структура μ -оксобис[(2-гидрокси-5-бром-бензальдоксимато) три-*о*-толилсурьмы] (17)

Молекула соединения **18** является centrosимметричной с линейным строением фрагмента Sb-O-Sb. В молекуле **18** наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb...N (2.951 Å). Таким образом, фурфуральоксиматный лиганд несимметрично координируется на атом сурьмы, обнаруживая тенденцию к проявлению хелатирующей способности, в отличие от μ -оксобис[(фурфуральоксимато) трифенилсурьмы], где этот лиганд является мостиковым. Различные структурные функции фурфуральоксиматного лиганда в **18** и μ -оксобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы] можно объяснить различным объемом арильных заместителей при атоме сурьмы: наибольшие стерические затруднения наблюдаются для *орто*-толильного производного, а наименьшие – для фенильного соединения.

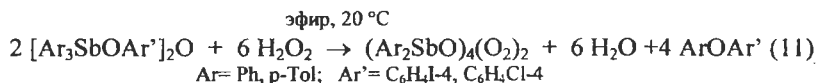
Взаимодействием трифенил- или три-*п*-толилсурьмы с фенолом, содержащим электроноакцепторный заместитель в *пара*-положении ароматического кольца такой, как хлор-, йод- или нитрогруппа, при избытке пероксида водорода, нами впервые были получены сурьмаорганические пероксиды общей формулы $(Ar_2SbO)_4(O_2)_2$. Сурьмаорганический пероксид $(Ph_2SbO)_4(O_2)_2$ (**19**) плавился при температуре 289°C (с разл.); , $(p\text{-Tol}_2SbO)_4(O_2)_2$ (**20**) - при температуре 269°C (с разл.).

эфир, 20 °C



При проведении реакции трифенилсурьмы с пероксидом водорода в этиловом эфире в отсутствие фенола либо при замене в указанной реакции фенола на сульфокислоту или минеральную кислоту образование сурьмаорганического тетраэдрного пероксида не наблюдалось.

Мы показали, что тетрадерные сурьмаорганические пероксиды образуются в результате деструкции и окисления μ -оксобис [(ароксо)трифенилсурьмы] пероксидом водорода.



Следует отметить, что если обработать избытком пероксида водорода в этиловом эфире μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьму] либо μ -оксобис[(галогено)трифенилсурьму], то тетрадерный сурьмаорганический пероксид не образуется. В обоих случаях из реакционной смеси выделяли исходные соединения.

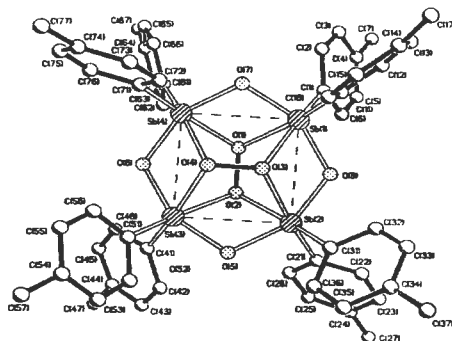
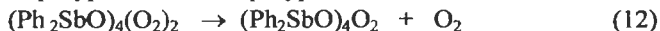


Рис.6. Строение тетра- μ - оксо-ди- μ - пероксо-окта-*n*-толилтетрасурьмы $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ (20)

Термолиз четырехъядерного сурьмаорганического пероксида в вакууме приводит к элиминированию кислорода и образованию гекса- μ -оксооктафенилтетрасурьмы с температурой плавления 316°C .



При обработке оксида $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4\text{O}_2$ спиртовым раствором соляной кислоты был получен трихлорид дифенилсурьмы.



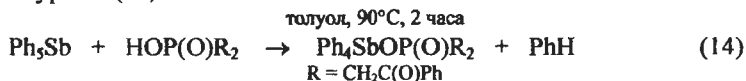
Атомы Sb в структурах **19** и **20** имеют координацию октаэдра. Особенностью строения структур **19** и **20** является присутствие двух пероксидных мостиков. В структурах **19** и **20** четыре атома Sb попарно связаны между собой атомами кислорода шести мостиковых лигандов: двух пероксогрупп и четырех оксолигандов. В **19** интервал расстояний Sb-OO равен 2.202 и 2.249 Å, среднее значение 2.27 Å. Расстояния O-O в мостиковых пероксогруппах равны между

собой (1.471(2) и 1.470(2) Å). В структуре **20** связи Sb-OO несколько удлинены (средн. 2.239 Å), а расстояния O-O, наоборот, укорочены (1.459±0.014 Å) по сравнению с **19**.

3. Синтез и особенности строения арильных соединений сурьмы (V) общей формулы Ar_4SbX

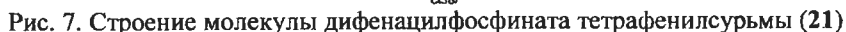
Основным способом получения производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX являются реакции замещения, среди которых наиболее привлекательны реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими активный атом водорода, так как в этом случае синтез целевого продукта проходит в одну стадию, а выход достаточно высок. С целью дальнейшей разработки вышеуказанного метода нами исследовано взаимодействие пентаарилсурьмы с органическими соединениями, содержащими, помимо подвижного атома водорода, потенциальные координирующие центры.

Нами установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой приводит к образованию дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы (**21**).



Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в дифенацилфосфинате тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, характерную для многих соединений пятикоординированной сурьмы с аксиально расположенным атомом кислорода O(4) дифенацилфосфинатной группы (валентный угол O(4)SbC(7) равен 176.69(1)°, углы в экваториальной плоскости варьируют от 114.97(6) до 122.62(6)° и в сумме составляют 354.94(6)°).

Атом Sb выходит из экваториальной плоскости на 0.275 Å, углы поворота экваториальных фенильных колец относительно экваториальной плоскости составляют 48.8° (C(1)-C(6)), 16.9° (C(13)-C(18)) и 33.1° (C(19)-C(24)). Углы между аксиальными и экваториальными заместителями изменяются от 81.08(5) до 98.96(6)°, причем острые углы образованы с участием атома кислорода. Длина связи Sb-O (2.347(1) Å); в структуре дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы наблюдается заметный вклад ионной формы, в которой анион дифенацилфосфиновой кислоты координирует атомом кислорода тетрафенилстибониевый катион. Валентные углы при атоме P изменяются в интервале 104.40(9)-119.07(7)°, что указывает на искажение его тетраэдрической координации. Следует отметить, что в молекуле **21**, несмотря на присутствие потенциальных координирующих центров в дифенацилфосфинатном лиганде (атомы O(1,2,3)) дополнительной координации атома Sb с указанными атомами кислорода не наблюдается.



Мы синтезировали ряд замещенных бензоатов тетрафенилсурьмы с тем, чтобы ответить на вопрос – как изменяется расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{O}=\text{C})$ от числа и природы заместителей в ароматическом кольце бензоатного лиганда. Нами впервые получены пентахлорбензоат тетрафенилсурьмы и метилбензоаты тетраарилсурьмы по реакции из пентафенилсурьмы и карбоновой кислоты и определены их кристаллические структуры.

В карбоксилатах тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию с аксильно расположенными карбоксилатным заместителем и фенильной группой. Три других фенильных заместителя располагаются в экваториальной плоскости.

Зависимость наибольшего экваториального угла CSbC от величины внутримолекулярного контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$, замеченная нами впервые на примере дикарбоксилатов трифенилсурьмы, также проявляется и в карбоксилатах тетрафенилсурьмы. В ацетате тетрафенилсурьмы самому короткому расстоянию Sb-O соответствуют наименьшее значение длины связи $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ и наибольшее значение экваториального угла CSbC. Но строгой корреляции между этими величинами нет, так как на величину экваториального угла оказывают влияние и другие факторы, например, объем лиганда X (салицилат тетрафенилсурьмы), внутримолекулярные водородные связи (кислые фталаты и малеинат тетраарилсурьмы) и эффекты кристаллической упаковки.

Взаимодействием пентаарилсурьмы Ar_5Sb ($\text{Ar}=\text{Ph}$, $p\text{-Tol}$) с n -нитрозофенолом в бензоле при 20°C синтезировано два сурьмаорганических соединения и доказано, что они существуют в хиноксимной форме. В ИК-спектре соединений **27** и **28** есть интенсивная полоса поглощения в области

валентных колебаний карбонильных групп (1645 см^{-1} – для иминохиноноксимата тетрафенилсурьмы (27), 1628 см^{-1} – для иминохиноноксимата тетра-*п*-толилсурьмы (28), которая характерна для хиноноксимных соединений ($1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$).

По данным рентгеноструктурного анализа иминохиноноксимат тетрафенилсурьмы представляет собой кристаллосольват $\text{Ph}_4\text{SbONC}_6\text{H}_4\text{O} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (27) с остатком фенола хиноидной структуры. Атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол $\text{C}(19)\text{SbO}(1)$ составляет $177.09(11)^\circ$, экваториальные углы изменяются в интервале $113.78(13)\text{--}124.88(14)^\circ$. Углы, образованные аксиальной связью O--Sb с экваториальными связями $\text{Sb--C}_{\text{экв}}$, острые и изменяются в интервале $82.87(11)\text{--}85.75(11)^\circ$.

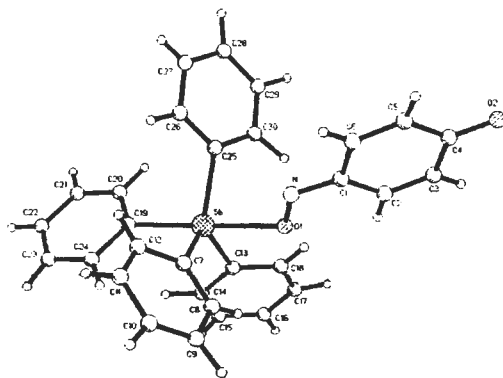


Рис. 8. Строение молекулы иминохиноноксимата тетрафенилсурьмы (27)

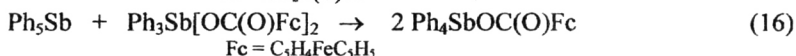
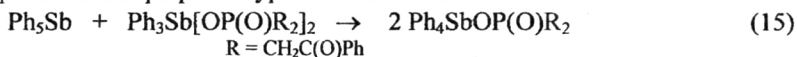
Расстояния $\text{Sb--C}_{\text{экв}}$ в молекуле (27) имеют значения $2.112(3)\text{--}2.134(3)\text{ \AA}$, а длина связи $\text{Sb--C}_{\text{акс}}$ равна $2.171(3)\text{ \AA}$. Указанные характеристики близки к аналогичным параметрам молекул ароксидов тетрафенилсурьмы.

Таблица 4

Выход и т.пл. соединений общей формулы Ar_4SbX , полученных пентаарилсурьмы и кислоты

№	Соединение	Т.пл., ($^\circ\text{C}$)	Выход, (%)
21	$\text{Ph}_4\text{SbOP}(\text{O})[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_2$	170	88
22	$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_5$	203	92
23	$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$	165	88
24	$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$	163	88
25	$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3}$	142	88
26	$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$	175	95
27	$\text{Ph}_4\text{SbONC}_6\text{H}_4\text{O}$	140 разл.	90
28	<i>p</i> - $\text{ToI}_4\text{SbONC}_6\text{H}_4\text{O}$	135 разл.	88

Известно, что соединения общей формулы Ph_4SbX могут быть получены по реакции перераспределения лигандов. Мы, в свою очередь нашли, что на схему протекания указанной реакции не влияют объем и тип заместителя X. Действительно, мы показали, что взаимодействие пентафенилсурьмы с бис(дифенацилфосфинатом) трифенилсурьмы или бис(ферроценилкарбоксилатом) трифенилсурьмы сопровождается образованием лишь дифенацилфосфината трифенилсурьмы (21) или ферроценилкарбоксилата трифенилсурьмы соответственно:



Установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с бис(1-адамантанкарбоксилатом) трифенилсурьмы приводит к образованию сольвата 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы с бензолом с выходом 88 % (23).

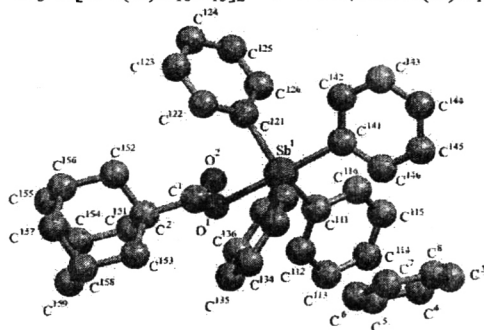
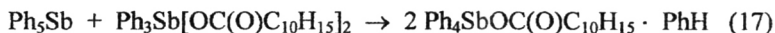


Рис. 9. Строение 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы (23)

Особенностью строения 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы (23) является аномально короткая длина связи $\text{Sb}-\text{O}$ (2.202 Å), при этом внутримолекулярное расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ (3.396 Å), напротив, является длинным в ряду карбоксилатов тетраарилсурьмы (2.223-2.530 и 3.112-3.509 Å соответственно).

4. Строение галогенидов тетраарилсурьмы

Продолжением работы стал синтез фторида тетрафенилсурьмы и неизвестного ранее хлорида тетра-*n*-толилсурьмы и изучение особенностей строения галогенидов тетраарилсурьмы. Координационный полиэдр в молекуле фторида тетрафенилсурьмы практически неискаженная тригональ-

ная бипирамида. Расстояние Sb-F равно 2.053 Å при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и фтора 2.13 Å.

В хлориде, бромиде и иодиде тетрафенилсурьмы искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул более заметно, чем во фториде. Эта тенденция усиливается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Данный вывод подтверждается полученными значениями длин связей Sb-C: в указанном ряду происходит монотонное уменьшение расстояния Sb-C_{акс} (2.165, 2.151, 2.140 Å). Расстояния Sb-Hal в хлориде, бромиде и иодиде тетрафенилсурьмы превосходят суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов (2.40, 2.55 и 2.74 Å) от 11.9 % до 21.9 %.

В толилном аналоге вклад тетраэдрической составляющей в тригонально-бипирамидальную координацию атома сурьмы проявляется в большей степени, чем в фенильном. Расстояние Sb-Cl в хлориде тетра-*n*-толилсурьмы (2.732 Å) больше, чем в хлориде тетрафенилсурьмы (2.686 Å); удлинение связи Sb-Cl в хлориде тетра-*n*-толилсурьмы по сравнению с суммой ковалентных радиусов составляет 13.8 %.

Очевидно, что на искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в галогенидах тетраарилсурьмы оказывает влияние не только природа галогена, но и природа арильных лигандов.

5. Изучение нейротропной активности бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы и возможности использования в фармакологии

В современной клинической практике находят применение органические производные сурьмы как химиотерапевтические средства при лечении лейшманиоза и некоторых гельминтозов (солосурмин, неостибозан, фуадин, сурьмин). Этилендиаминтетраацетатоантимонаты (III) обладают противоопухолевой активностью. Органические соединения сурьмы менее токсичны, чем неорганические соединения этого элемента.

Целью работы явилось изучение влияния хронического введения бис (1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы на поведение и обучение белых крыс. Препарат вводили ежедневно внутрь в виде водного раствора в дозе 0,08 мг/кг в течение 18 дней. Контрольные животные получали воду в эквивалентном объеме.

Поведенческие эффекты препаратов изучали общепринятыми методами выявления психотропной активности в следующих тестах: тест «открытое поле», выработка пищедобывательного рефлекса в Т-образном лабиринте, выработка условной реакции пассивного избегания.

Опыты были выполнены на самцах нелинейных белых крыс массой 150-220 г. Общее количество животных равнялось 120 особям.

В работе соблюдались принципы Хельсинской декларации о гуманном отношении к животным.

Соединение бис (1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в дозе 0,08 мг/кг улучшает сохранение ранее выработанных условных рефлексов,

повышает интенсивность ориентировочно-исследовательского поведения животного и предположительно обладает ноотропным эффектом.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что объем органического радикала, наличие электроно-донорных и электроноакцепторных заместителей в карбоновой кислоте не изменяют схему реакции триарилсурьмы с карбоновой кислотой в присутствии пероксида водорода, в результате которой были получены с высоким выходом новые диацилаты триарилсурьмы.
2. Синтезированы первые представители оксиматов три-*o*-толилсурьмы ангидридного строения с моодентатными лигандами.
3. Получен новый структурный изомер μ -оксобис(бром трифенилсурьмы) углового строения. Величина угла SbOSb в соединениях $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ не зависит от присутствия заместителей в арильных группах, но наличие разных сольватных молекул в кристаллах соединений сурьмы этого типа оказывает влияние на величины валентных углов и длины связей.
4. Разработан эффективный метод синтеза сурьмаорганических тетраэдрических пероксидов общей формулы $(\text{Ar}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ из триарилсурьмы, фенола, содержащего в *пара*-положении электроноакцепторный заместитель, и пероксида водорода при мольном соотношении исходных реагентов 2:2:5 через промежуточное образование соединений мостикового типа общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbOAr})_2\text{O}$. Анализ данных РСА μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы) $(\text{Ar}_3\text{SbOAr})_2\text{O}$ свидетельствует о том, что при введении электроноакцепторных заместителей в ароксолиганд увеличиваются длины связи $\text{Sb}-\text{O}_{\text{терм}}$ и уменьшаются длины связи $\text{O}_{\text{мост.}}-\text{Sb}$.
5. Систематически изучено пространственное строение дикарбоксилатов трифенилсурьмы и показано, что карбоксилатный лиганд является бидентатным, но его координация на центральный атом несимметрична. Значение одного экваториального угла CSbC увеличивается, если уменьшаются расстояния между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ (внутримолекулярное взаимодействие).
6. На искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в галогенидах тетраарилсурьмы оказывает влияние не только природа галогена, но и природа арильных лигандов.
7. В результате проведенных исследований синтезировано 28 новых арильных соединений Sb(V) , содержащих связи сурьма-кислород, сурьма-галоген. Молекулярная структура двадцати трёх полученных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа.
8. Установлено, что бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в дозе 0,08 мг/кг улучшает сохранение ранее выработанных условных

рефлексов и предположительно обладает ноотропным эффектом в опытах на экспериментальных животных (белых крысах).

**Основное содержание работы изложено
в следующих публикациях:**

1. Шарутин В.В. *Сурьмаорганические производные п-нитрозофенола.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, С.А. Смирнова, О.А. Дорофеева, В.К. Бельский // Журнал общей химии.- 2000.- Т. 70.- Вып. 6.- С. 940-942.
2. Шарутин В.В. *Сурьмаорганические производные п-нитрозофенола.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, С.А. Смирнова, О.А. Дорофеева // 2-й Межд. симпозиум «Химия и химическое образование»- 2000.- Владивосток.- С. 198-199.
3. **Смирнова С.А.** *Взаимодействие пентафенилсурьмы с нитрозонафталами.* /С.А. Смирнова, В.В. Шарутин, О.К.Шарутина, А.П. Пакусина // Первая Амурская межрегиональная научно-практическая конференция «Химия и химическое образование на рубеже веков»- 2001.- Благовещенск.- С. 42.
4. Шарутина О.К. *Пероксиды пятиявалентной сурьмы.* /О.К.Шарутина, В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Порядок, беспорядок и свойства оксидов: Материалы Междун.симп., 2002.- Сочи.- С. 120-123.
5. Шарутин В.В. *Новые перекисные соединения пятиявалентной сурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С. 64.
6. Шарутин В.В. *Пероксиды диарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К.Шарутина, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин// Пероксиды 2003: Материалы XI Межд. конф.- Москва, 2003.- С. 33-34.
7. Шарутин. В.В. *Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar, SbX ($X = Alk, Ar$).* /В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 22-25.
8. Шарутин. В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова, М.А. Пушилилин, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 31-33.
9. Шарутин. В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, М.А. Пушилилин, А.В. Герасименко // Координационная химия – 2003.- Т.29.- № 11.- С. 843-851.
10. Шарутин. В.В. *Особенности строения дифенацилфосфината тетраарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова,

- Фукин Г.К. // Координационная химия - 2004.- Т.30.- № 6.- С.421-425.
11. Шарутин В.В. *Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, М.А. Пушилин, А.В. Герасименко // Координационная химия.- 2004.- Т. 30.- № 5.- С. 336-343.
 12. Шарутин В.В. *Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, М.А. Пушилин // Координационная химия.- 2005.- Т. 31.- № 2.- С. 117-124.
 13. Смирнова С.А. *Реакции дикарбоксилатов трифенилсурьмы $Ph_3Sb[OC(O)R]_2$ (R =адамантил, ферроценил) с пентафенилсурьмой.* / Материалы VII региональной научно- практической конференции, посвященной 150-летию г. Благовещенска.- Благовещенск.- 2006.- С. 102.
 14. Смирнова С.А. *Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы.* С.А. Смирнова, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Санкт-Петербург, 2009.- С. 162-163.
 15. Пластинин М.Л. *Влияние бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы на нейротропную активность крыс.* / М.Л. Пластинин, Т.А. Баталова, А.А. Сергиевич, С.Ф.Калинина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин // Дальневосточный аграрный вестник.- 2009.-Вып. 1.- С. 46-50.
 16. Шарутин В.В. *Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова // Журнал общей химии.- 2009.- Т. 79.- № 10.- С. 1636-1641.
 17. Шарутин В.В. *Синтез и строение соединений сурьмы $(Ph_3SbBr)_2O \cdot 2PhH$ и $[(2-Me C_6H_4)_3SbBr)_2O \cdot 1/2PhH$.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова // Журнал неорганической химии.- 2009.- Т.54, №10.- С.1705-1711.
 18. Смирнова С.А. *Синтез и особенности структурной организации μ -оксобис(ароксо)триарилсурьмы.* / С.А. Смирнова, А.П. Пакурина // XII Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение. – Пенза- 2010.- С. 76-79.

-102

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.

Подписано к печати 28.12.2010 г. Формат 60×90/16.

Уч.-изд.л. – 1,0. Усл.-п.л. – 1,5.

Тираж 100 экз. Заказ 230.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86